

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-132055

(43)Date of publication of application : 24.05.1989

(51)Int.Cl.

H01M 4/88

(21)Application number : 62-290972

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 18.11.1987

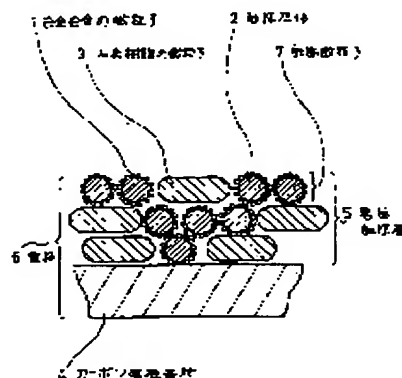
(72)Inventor : ITO YUSUKE
SAKURAI MASAHIRO

(54) MANUFACTURE OF ELECTRODE CATALYST LAYER FOR FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve cell performance and durability by using a catalyst carrier partially having graphitized part and remaining amorphous part in an electrode catalyst layer.

CONSTITUTION: Carbon black is heated in an atmosphere of inert gas, and fine platinum particles as the first component and fine particles of transition element or rhodium as the second component are bonded to the carbon black, then they are heated to form a fine catalyst particle 7 in which fine platinum alloy particle 1 is supported on a catalyst carrier 2. The carbon catalyst support 2 is partially graphitized, and the amorphous part of the carbon catalyst support 2 disturbs the crystal growth of the fine platinum particle 1 to optimize its crystalline size. An electrode catalyst layer 5 having excellent performance and high long term stability is obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平1-132055

⑪ Int.Cl.⁴
H 01 M 4/88

識別記号 庁内整理番号
K-7623-5H

⑬ 公開 平成1年(1989)5月24日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 燃料電池用電極触媒層の製造方法

⑮ 特 願 昭62-290972

⑯ 出 願 昭62(1987)11月18日

⑰ 発 明 者 伊 藤 裕 介 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑱ 発 明 者 桜 井 正 博 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

⑳ 代 理 人 弁理士 山 口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 燃料電池用電極触媒層の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 触媒金属の微粒子をカーボンの触媒担体上に担持させて触媒微粒子となしこれをフッ素樹脂微粒子で結着させる電極触媒層の製造方法において、カーボンブラックを不活性ガス中で熱処理し、ついでこれに第1成分としての白金の微粒子と第2成分としての遷移元素またはロジウム微粒子とを被着させかつ熱処理して白金合金の微粒子を触媒担体上に担持させた触媒微粒子を形成することを特徴とする燃料電池用電極触媒層の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

この発明は燃料電池電極触媒層の製造方法に係り、特に電極触媒層の触媒微粒子の製法に関する。

〔従来の技術〕

燃料電池は燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する装置であり、その構成は電解液層をはさんで第5図に示すような電極6を対向

して配し、外部のガス供給系より前記各電極へ燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給し、各々の電極の触媒上で燃料ガスおよび酸化剤ガスを電気化学的に反応させるもので、その結果として系外に電気エネルギーを取出すことができる。

電極6は多孔質の電極基材4の上に電極触媒層5が付着する構造であり、さらにこの電極触媒層5は触媒担体2の表面に合金の微粒子1が担持された触媒微粒子7がフッ素樹脂の微粒子3を介して結着された構造となっている。

電極触媒層5の内部においては触媒微粒子7の表面において電解液と反応ガスが接触して3相界面を形成し電気化学反応がおこる。電気化学反応が進行するにはこの3相界面が電極触媒層5の内部で安定に存在することが必要でありそのためには撥水性を有するフッ素樹脂微粒子3と触媒微粒子7とを均一によく混合分散させることが重要となる。また、電極の特性、寿命を向上させるためには電極触媒層5の触媒微粒子7中の触媒担体2の選定が重要となる。

特開平1-132055 (2)

従来は、触媒担体2として、比表面積が400～700 cm^2/g と比較的大きなカーボンブラックが用いられていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

しかしながら上述のようなカーボンブラックを触媒担体として用いる場合においては、これに通常の方法に従って白金等の貴金属を担持させて電極触媒層を形成し、電池を組立てると、電池作動条件下、特に高電位のもとで触媒担体2がリン酸に腐蝕され、合金の微粒子が脱落し、その結果電池の寿命が短くなるという問題が生ずる。

この問題に対処するためカーボンブラックを3000 $^{\circ}\text{C}$ の温度で熱処理してグラファイト化することが試みられた。このようにすると、熱処理されない場合に比較して腐蝕の程度は1/5に減り耐蝕性は向上する。しかしこのグラファイト化された触媒担体はその比表面積が10 cm^2/g と非常に小さく合金の微粒子1を触媒担体2の上に高分散状態で担持することができず、高電位下において長時間電池を運転した場合、合金の微粒子1のシン

タリングがおり、比較的短い時間で電池の特性が劣化するという欠点がある。

この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的はカーボン触媒担体を部分的にグラファイト化することにより合金の微粒子が高分散化するとともに触媒担体の耐蝕性が良好な電極触媒層の製造方法を提供することにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記の目的はこの発明によれば触媒金属の微粒子をカーボンの触媒担体上に担持させて触媒微粒子となしこれをフッ素樹脂微粒子で結着させる電極触媒層の製造方法において、カーボンブラックを不活性ガス中で熱処理し、ついでこれに第1成分としての白金の微粒子と第2成分としての遷移元素またはロジウムの微粒子とを被着させかつ熱処理して白金合金の微粒子を触媒担体上に担持させた触媒微粒子を形成することにより達成される。

カーボンの触媒担体としてはアセチレンブラック、ファーネスブラックなどのカーボンブラックが用いられる。不活性ガスはアルゴン、ヘリウム

等が用いられる。熱処理温度は1400 $^{\circ}\text{C}$ 乃至2200 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が好適である。この温度でカーボンブラックは部分的にグラファイト化される。第2成分としての遷移元素は、鉄、クロム、コバルト、バナジウム等が用いられる。第1成分と第2成分とがカーボン担体に被着されたあと熱処理によりこれらは合金化され触媒金属である白金合金となる。

〔作用〕

カーボンブラックは熱処理により部分的にグラファイト化され、耐蝕性が増す。カーボンブラックのアモルファスの部分は第1成分の貴金属と第2成分の遷移元素とが合金化する際に結晶子径の成長を阻害する。

〔実施例〕

次にこの発明の実施例を図面に基いて説明する。触媒担体として用いるカーボンブラックを不活性ガス中で熱処理し、カーボンブラックを部分的にグラファイト化する。熱処理温度(時間は2時間)と得られた触媒担体の比表面積との関係を第1図に示す。また熱処理温度と得られた触媒担体の

腐蝕電流との関係を第2図に示す。腐蝕電流は触媒担体をリン酸中でアノード分極したときの電極の溶解にもとづく電流である。第2図は、カーボンブラックの熱処理温度が1400 $^{\circ}\text{C}$ 以上で腐蝕電流が殆んどフラットな低い値を示している。一方第1図は熱処理温度が高くなる程触媒担体の比表面積が減ることを示すが経験上100 cm^2/g 以上の比表面積が有効なことがわかっているので熱処理温度としては2200 $^{\circ}\text{C}$ 以下が適当であることがわかる。結局第1図と第2図とからカーボンブラックの熱処理温度としては1400 $^{\circ}\text{C}$ ～2200 $^{\circ}\text{C}$ の範囲が好適であると考えられる。この範囲ではカーボンブラックは部分的にグラファイト化される。

次にカーボンブラックの熱処理温度と得られた触媒担体に担持される白金合金の微粒子の結晶子径との関係を調べた。触媒担体を塩化白金酸の水溶液中に分散させ公知の方法で塩化白金酸を還元して触媒担体上に白金の微粒子を被着させる。或いて白金の被着した触媒担体を硝酸第2鉄の水溶液中に分散させ、硝酸第2鉄をアンモニアを用い

特開平1-132055(3)

てアルカリ還元し、鉄の微粒子を担体表面上に被着させる。次に白金と鉄の微粒子の被着した触媒担体を窒素雰囲気中、900℃の温度で2時間反応させ白金と鉄を合金化させ、合金の微粒子を触媒担体上に担持させる。このようにして得られた白金合金の微粒子の結晶子径を触媒担体の熱処理温度との関係において求めたものが第3図である。第3図は熱処理温度が1400℃と2200℃の間において白金合金の微粒子の結晶子径がほとんど平たんで30Å〜38Åの範囲にあることがわかる。

このようにして得られた触媒微粒子7を用いて電極触媒層を形成し、電池を組立ててその寿命特性を調べた。結果を第4図に示す。電池は温度200℃、電流密度200mA/cm²、動作ガス圧力は4kg/cm²で運転された。第4図において曲線12が本発明の実施例に係る電極触媒層を用いた電池の特性で、曲線11はカーボンブラックを熱処理して完全にグラファイト化した触媒担体を用いて電極触媒層を形成した電池の寿命特性である。この発明に係る電極触媒層を用いた電池の長期信頼性

が優れていることがわかる。この理由はこの発明に係る電極触媒層の触媒担体が部分的にグラファイト化し、アモルファスの部分を残しているためこの部分が白金合金の微粒子の成長を阻止し結果として白金合金の微粒子の結晶子径を最適化したためで、これにより電池特性、耐久性共に優れた燃料電池を可能にしたものである。

〔発明の効果〕

この発明によれば触媒金属の微粒子をカーボンの触媒担体上に担持させて触媒微粒子となしこれをフッ素樹脂微粒子で結着させる電極触媒層の製造方法において、カーボンブラックを不活性ガス中で熱処理し、ついでこれに第1成分としての白金の微粒子と第2成分としての遷移元素またはロジウム微粒子とを被着させかつ熱処理して白金合金の微粒子を触媒担体上に担持させた触媒微粒子を形成するのでカーボンの触媒担体は部分的にグラファイト化して耐蝕性が向上するとともにカーボン触媒担体のアモルファス部分が白金合金の微粒子の結晶成長を妨げて、その結晶子径を最適

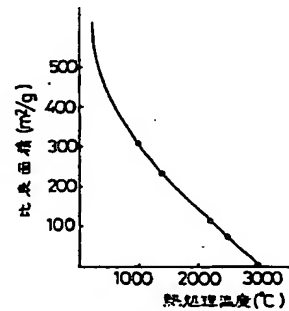
化し、その結果特性と長期信頼性に優れた燃料電池の電極触媒層が得られる。

4. 図面の簡単な説明

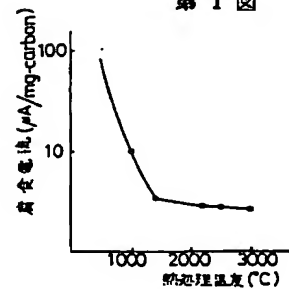
第1図はカーボンブラックの熱処理温度と得られた触媒担体の比表面積の関係を示す特性図、第2図はカーボンブラックの熱処理温度と得られた触媒担体の腐蝕電流の関係を示す特性図、第3図はカーボンブラックの熱処理温度とそれに担持される合金の微粒子の結晶子径の関係を示す特性図、第4図はこの発明の実施例に係る電極触媒層を用いた電池と従来の電極触媒層を用いる電池の寿命特性図、第5図は燃料電池の電極を示す模式断面図である。

1…白金合金の微粒子、2…触媒担体、5…電極触媒層、6…電極、7…触媒微粒子。

代理人 佐野 山 口 雄

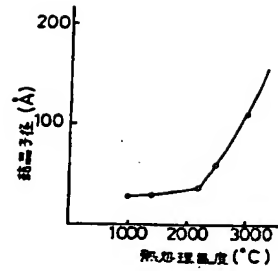


第1図

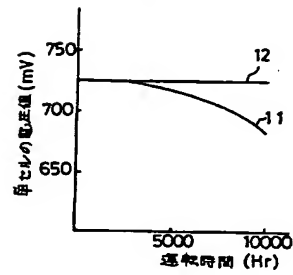


第2図

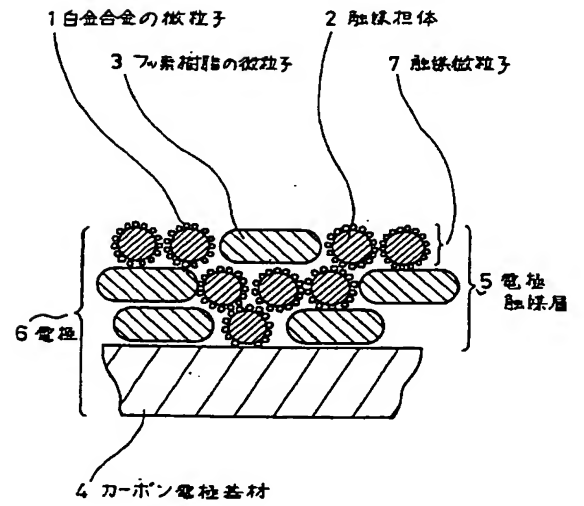
特開平1-132055 (4)



第3図



第4図



第5図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.